

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19	ES	11	NUMERO	475220	10	Y
21		22	FECHA DE PRESENTACION	17 Noviembre 1978		

MODELO DE UTILIDAD

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 27 52 577.5	25 Noviembre 1978	República Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD		51 CLASIFICACION INTERNACIONAL
		C08F
54 TITULO DE LA INVENCIÓN		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR MIXTO"		
71 SOLICITANTE (S)		
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
6230 Frankfurt/Main 80 - República Federal Alemana		
72 INVENTOR (ES)		
1) Dr. Rainer Franke	1) y 2) de nacionalidad alemana, hancedido sus derechos a la solicitante (Ley alemana de empleos inventores de 25 Julio 1957).	
2) Dr. Bernd Diedrich		
73 TITULAR (ES)		
La misma solicitante		
74 REPRESENTANTE		
D. Pablo Agudo Obregón		

" PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR MIXTO".

Memoria descriptiva

Son conocidos catalizadores de polimerización, que se forman mediante reacción de alcoholatos de magnesio y/o alcoholatos de magnesio complejos con halogenuros de metales de transición (DE-AS 17 95 197, DE-OS 2 000 566, memoria de patente alemana DE-PS 1 957 679).

Estos catalizadores proporcionan en caso de polimerización de 1-olefinas rendimientos de catalizador muy elevados.

Han sido descritos asimismo catalizadores de polimerización, que se forman por medio de reacción simultánea de ésteres titánicos exentos de cloro y halogenuros de ácidos, con alcoholatos de magnesio (véase DE-OS 2 111 455). Estos catalizadores se distinguen igualmente por una actividad muy elevada.

Además son conocidos catalizadores de polimerización, que se obtienen mediante reacción de alcoholatos de magnesio con halogenuros de alcoholo de aluminio y subsiguiente reacción con halogenuros de titanio (véase DE-OS 2 123 356).

Además han sido descritos catalizadores de polimerización, que se forman mediante reacción de alcoholatos de magnesio con ésteres titánicos y halogenuros de aluminio (DE-OS 2 259 516).

Finalmente son conocidos catalizadores de poli-  
merización, que se obtienen mediante reacción de alcoholatos  
25 de magnesio con agentes de halogenación tales como HCl, SOCl<sub>2</sub>,  
NH<sub>4</sub>Cl, etc. y subsiguiente reacción con compuestos de tita-  
nio (véase DE-OS 2 146 685).

En los tres casos los catalizadores obtenidos se  
distinguen por una elevada actividad.

30 Se ha hallado ahora que la elevada actividad de  
los conocidos catalizadores de polimerización a base de alcohol-  
atos metálicos se puede aumentar todavía considerablemente,  
si se tratan éstos posteriormente con halogenuros de ácidos  
del tercer y cuarto grupo principal y del cuarto grupo secun-  
35 dario del sistema periódico.

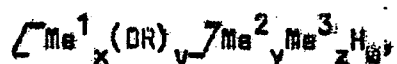
Por esta razón objeto de la invención es un pro-  
cedimiento para la preparación de un catalizador mixto, que  
consta de un compuesto (componente A) que contiene un metal  
de transición y de un activador (componente B), mediante  
40 reacción de un compuesto de metal de transición con un alco-  
holato de metal y mezcla del producto de reacción con el ac-  
tivador, que se caracteriza por el hecho de que para la  
preparación de la componente A se hace reaccionar la sustan-  
cia sólida, insoluble en hidrocarburos, procedente de la reac-  
45 ción, entre el compuesto de metal de transición y el alcohol-  
ato metálico con un halogenuro de ácido.

Objeto de la invención es además el catalizador,

preparado según este procedimiento, y su empleo para la polimerización de 1-olefinas.

50 Para la preparación de la componente A se hace reaccionar primeramente un alcoholato metálico con un compuesto de titanio cuatrivalente que contiene halógeno para formar una componente a, que después de esto se lleva a reacción con un halogenuro de ácido.

55 Como alcoholatos metálicos son adecuados los de la fórmula



60 en la que  $\text{Me}^1$ ,  $\text{Me}^2$ ,  $\text{Me}^3$  significan en cada caso un metal del grupo principal primero, segundo, tercero o cuarto o del grupo secundario primero, segundo, cuarto y quinto del sistema periódico de elementos, preferentemente Li, Na, K, Mg, Ca, Al, Si, Ti, Zr, especialmente Mg, Al, Si, Ti, Zr, R significa un radical hidrocarburo con 1 hasta 20 átomos de carbono, preferentemente con 1 hasta 6 átomos de carbono, especialmente un radical alcoholo con 1 hasta 6 átomos de carbono, x significa un número entero de 1 hasta 5, y significa un número entero de 0 hasta 2, z significa un número entero de 0 hasta 2, v significa un número entero de 2 hasta 8 y w significa 0 o 1, con la reserva de que  $(\text{Valencia Me}^1) \cdot x + (\text{Valencia Me}^2) \cdot y + (\text{Valencia Me}^3) \cdot z + w = v$ .

65

70

La preparación de los alcoholatos metálicos sencill

llos (w, y y z en la fórmula anterior = 0) se efectúa según métodos conocidos en sí. Así por ejemplo el metal puede hacerse reaccionar con el alcohol anhidro o un alcoholato de un alcohol inferior puede llevarse a reacción con un alcohol superior o puede realizarse una doble reacción entre un alcoholato de metal alcalino y un halogenuro metálico anhidro.

Como alcoholatos metálicos sencillos se prefieren especialmente los alcoholatos de magnesio, por ejemplo  $Mg(OC_2H_5)_2$ ,  $Mg(OC_3H_7)_2$ ,  $Mg(OC_4H_9)_2$ , fenolato de Mg.

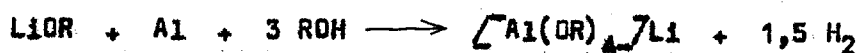
La preparación de los alcoholatos metálicos complejos (sales alcoxicas) se efectúa igualmente según métodos conocidos (Bibliografía: Meerwein, Ann, 455 (1927) página 227, 476 (1929) página 113= Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen 6/2, página 30).

Para la preparación de los alcoholatos metálicos complejos se mencionarán los ejemplos siguientes:

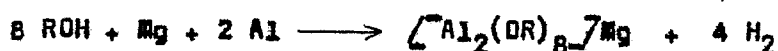
1). Se hace que dos alcoholatos metálicos actúan mutuamente en un disolvente adecuado, por ejemplo



2). Solución de un metal en una solución alcohólica de un alcoholato metálico

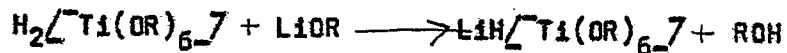


3). Solución simultánea de dos metales en alcohol



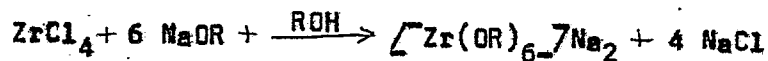
4). Neutralizar los ácidos alcoxícos que constituyen la base de los alcoholatos metálicos complejos en solución alcohólica con un alcoholato metálico que reacciona al calinamento; por ejemplo

100



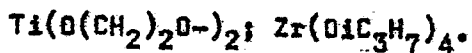
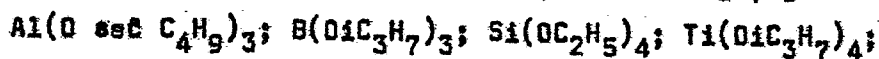
5). Doble reacción de las sales de metales alcalinos con ácidos alcoxícos con cloruros metálicos anhidros

105



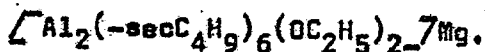
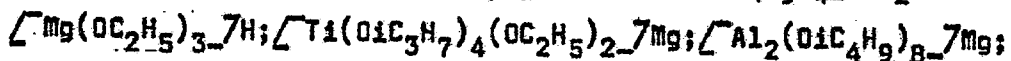
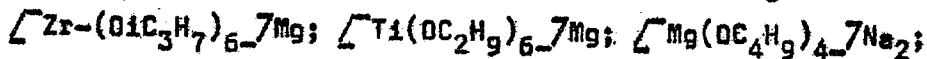
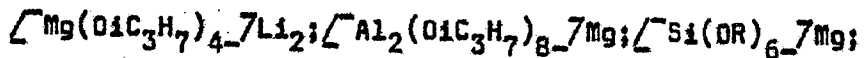
Para la preparación de los alcoholatos metálicos complejos pueden emplearse por ejemplo los siguientes alcoholatos metálicos:

110



Ejemplos de alcoholatos metálicos complejos son:

115



Entre los alcoholatos metálicos complejos se prefieren especialmente aquellos que contienen magnesio y junto a éste aluminio y/o silicio.

120

La reacción del alcoholato metálico con el compues

to de titanio cuatrivalente, que contiene halógeno, se realiza en un agente, dispersante inerte, en el que el alcoholato se suspende primeramente.

125 Como agente dispersante inerte es adecuado un hidrocarburo alifático o cicloalifático, tal como pentano, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, así como un hidrocarburo aromático, tal como benceno, tolueno, xileno; también son útiles fracciones de bencina o de aceite Diesel,  
130 que han sido liberadas cuidadosamente de oxígeno, de compuestos de azufre y de humedad.

A esta suspensión se añade a continuación un compuesto de titanio cuatrivalente que contiene halógeno a una temperatura de 20 hasta 200°C, preferentemente de 50 hasta  
135 150°C y la mezcla se agita a esta temperatura durante 2 hasta 100 horas.

El compuesto de titanio cuatrivalente, que contiene halógeno, es un compuesto de la fórmula  $TiX_n(OR^1)_{4-n}$ , en la que n es = 1 hasta 4 y X es = cloro o bromo y R<sup>1</sup> significa un  
140 radical hidrocarburo, preferentemente un radical alcoholo, arilo o aralcoholo con 1 hasta 12, preferentemente con 1 hasta 8, especialmente un radical alcoholo lineal o ramificado con 1 hasta 8 átomos de carbono, tal como por ejemplo  $TiCl_4$ ,  
 $TiCl_3(O-n-C_3H_7)$ ,  $TiCl_2(O-n-C_3H_7)_2$ ,  $TiCl(O-n-C_3H_7)_3$ ,  $TiCl_2$   
145  $(O-i-C_3H_7)_2$ ,  $TiCl_3(O-i-C_3H_7)$ ,  $TiCl_3(O-CH_2C_6H_5)$ ,  $TiCl_2$   
 $(O-CH_2C_6H_5)_2$ ,  $TiCl_3(O-i-C_4H_9)$  y  $TiCl_2(O-i-C_4H_9)_2$ .

Son especialmente preferidos tetracloruro de titanio,  $TiCl_2(O-i-C_3H_7)_2$  y  $TiCl_3(O-i-C_3H_7)$ .

La proporción molar de alcoholato metálico con respecto al compuesto de titanio está en el margen de 1 : 0,5 hasta 1 : 25, preferentemente 1 : 1 hasta 1 : 5.

Después de la reacción se separa del medio de reacción la sustancia sólida (= componente "a"), insoluble en hidrocarburos, y se lava con el agente dispersante, hasta que no pueda comprobarse ya ningún halógeno en el líquido de lavado.

A continuación se suspende nuevamente la componente "a" en el mismo agente dispersante o en otro del grupo ya mencionado y se lleva a reacción con un halogenuro de ácido. Se emplea halogenuros de ácidos del grupo principal tercero y/o cuarto y/o del grupo secundario cuarto del sistema periódico de elementos. Como ejemplos se mencionarán:  $BF_3$ ,  $BCl_3$ ,  $BBr_3$ ,  $BI_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$ ,  $SiCl_4$ ,  $SiBr_4$ ,  $GeCl_4$ ,  $TiCl_4$ ,  $BrCl_4$ ,  $ZrBr_4$ . Preferentemente se emplean los cloruros de ácidos, de manera especialmente preferida los compuestos  $BCl_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $SiCl_4$  y  $ZrCl_4$ .

La proporción molar en la reacción de la componente "a" con el halogenuro de ácido asciende a 1 : 0,1 hasta 1 : 20, preferentemente a 1 : 0,5 hasta 1 : 5, referido al metal del alcoholato metálico original, es decir 1 mol del alcoholato metálico original se hace reaccionar con 0,2 hasta 20, pre

ferentemente 0,5 hasta 5 moles de halogenuro de ácido.

175 La reacción se realiza con agitación a una temperatura de 0 hasta 200°C, preferentemente de 25 hasta 120°C y dura aproximadamente 0,5 hasta 100 horas, preferentemente durante 2 hasta 24 horas.

180 El halogenuro de ácido puede añadirse de una vez a la componente a, sin embargo es ventajoso añadir dosificadamente en un periodo de tiempo de 1 hasta 10 horas. El tiempo de duración de dosificación óptimo depende de la magnitud de la carga.

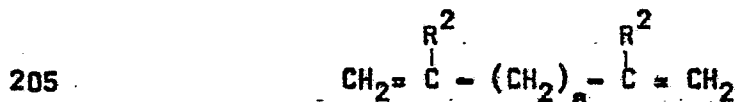
185 La componente A obtenida de esta manera puede emplearse ahora directamente para la polimerización. Sin embargo es conveniente eliminar los productos de reacción solubles resultantes durante la reacción de la componente a con el halogenuro de ácido mediante lavado con el agente dispersante.

190 La componente A contiene según las condiciones de reacción titanio en una cantidad de 0,1 hasta 10 % en peso. Se emplea o bien en forma de una suspensión, o después de eliminar el agente dispersante y secado, juntamente con la componente B para la polimerización.

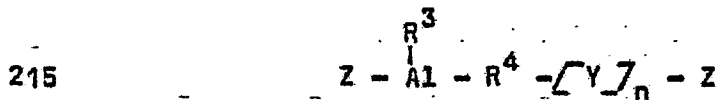
195 Como componente B se emplean compuestos orgánicos de los metales del grupo principal I, II y III del sistema periódico. Preferentemente se utilizan sin embargo como componente B compuestos orgánicos de aluminio.

Compuestos orgánicos de aluminio adecuados son los

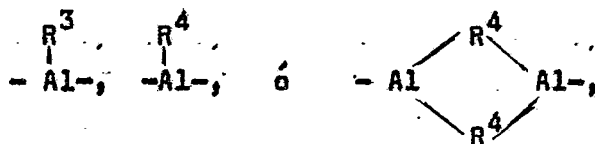
productos de reacción de trialcoholes de aluminio o dialcohol  
 hidruros de aluminio que contienen , radicales alcoholo con  
 1 hasta 16 átomos de carbono, con dienos que contienen 4 has  
 ta 20 átomos de carbono. Se prefieren los productos de reacción  
 de trialcoholes de aluminio o dialcoholhidruros de aluminio  
 cuyos radicales alcoholo contienen 4 hasta 8 átomos de carbo  
 no, con felandreno o un dieno de la fórmula



en la que R<sup>2</sup> significa hidrógeno, un radical alcoholo, un ra  
 dical alqueno con un doble enlace en posición interior o un  
 radical arilo de un núcleo y a significa = 0 o 1. Ejemplos de  
 tales dienos son 1,4-butadieno, isopreno, 2-fenilbutadieno,  
 1,4-pentadieno, 1,3-pentadieno, mirceno. Se emplean de manera  
 especialmente preferida los productos de reacción de Al(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>  
 o Al(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>H con isopreno, Entre estos productos de reacción  
 se cuentan por ejemplo compuestos de la fórmula



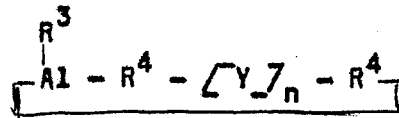
en la que Y significa el grupo



220 Z significa hidrógeno, el grupo isobutilo, el grupo dihidroiso  
 prenilo o un oligómero de este grupo, R<sup>3</sup> significa el radical

isobutilo,  $R^4$  significa el radical tetrahidroisoprenilo y  $n$  significa un número del 1 al 20; y compuestos de la fórmula

225



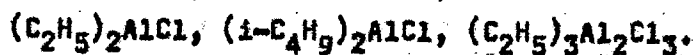
230

en la que  $Y$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $n$  tienen los significados mencionados anteriormente. La proporción de radicales  $C_5$  con respecto a radicales  $C_4$  en los productos de reacción de  $Al-(i-C_4H_9)_3$  o  $Al(i-C_4H_9)_2H$  con isopreno puede ascender generalmente a 0,25 hasta 10, preferentemente a 1 hasta 4. Se emplea de manera especialmente preferida un compuesto de este tipo, que puede obtenerse en el comercio con el nombre de "isoprenilo" de aluminio.

235

Además son adecuados como componente B compuestos orgánicos de aluminio que contienen cloro, tales como monocloruros de dialcnilaluminio de la fórmula  $R^5_2AlCl$  o sesquicloruros de alcnilaluminio de la fórmula  $R^5_3Al_2Cl_3$ , en la que  $R^5$  significa un radical hidrocarburo con 1 hasta 16 átomos de carbono, preferentemente un radical alcánilo con 1 hasta 16, especialmente con 2 hasta 4 átomos de carbono. Como ejemplos se mencionarán:

240



Se utilizan de manera especialmente ventajosa como componente B trialcnilos de aluminio de la fórmula  $AlR^5_3$  o

245 dialcoholhidruros de aluminio de la fórmula  $AlR^5_2H$ , en los que  $R^5$  significa un radical hidrocarburo con 1 hasta 16 átomos de carbono, preferentemente 1 radical alcohol con 1 hasta 16, especialmente con 2 hasta 4 átomos de carbono, tal como  $Al(C_2H_5)_3$ ,  $Al(C_2H_5)_2H$ ,  $Al(C_3H_7)_3$ ,  $Al(i-C_4H_9)_3$ ,  $Al(i-C_4H_9)_2H$ .

250 La transformación del compuesto de titanio cuatervalente de la componente A en la etapa de valencia inferior, activa para polimerización, se efectúa, convenientemente durante la polimerización por medio del compuesto orgánico metálico (componente B) a una temperatura de 20 hasta 150°C, preferentemente de 60 hasta 140°C.

255 La componente A puede ser tratada sin embargo también antes de la polimerización con un compuesto orgánico metálico y a continuación utilizarse en la polimerización. Esto se efectúa a una temperatura de 20 hasta 150°C, preferentemente de 25 hasta 120°C, con una proporción molar de compuesto orgánico metálico con respecto a compuesto de titanio, expresada como metal : titanio de 0,2 : 1 hasta 3 : 1, preferentemente de 0,5 : 1 hasta 2 : 1. Si se emplea un compuesto orgánico metálico que contiene cloro se recomienda sin embargo la  
260 var el producto de reacción obtenido con agente dispersante reciente. A continuación se efectúa la activación con compuesto orgánico metálico adicional a una temperatura de 20 hasta 150°C.

Con el catalizador conforme a la invención se poli

270 meriza por lo menos una 1-olefina de la fórmula  $R^6-CH=CH_2$ ,  
en la que  $R^6$  significa hidrógeno o un radical alcoholo lineal  
o ramificado con 1 hasta 10, preferentemente 1 hasta 8 átomos  
de carbono. Por ejemplo se mencionarán etileno, propileno,  
butano-(1), hexano-(1), 4-metilpenteno-(1), octeno-(1). Prefe-  
275 rentemente se polimeriza etileno solo o como mezcla de por lo  
menos 70 por ciento en peso de etileno y como máximo 30 por cien-  
to en peso de otra 1-olefina de la fórmula anterior. Especial-  
mente se polimeriza etileno solo o una mezcla de por lo menos  
90 por ciento en peso de etileno y un máximo de 10 por ciento  
280 en peso de otra 1-olefina de la fórmula anterior.

El peso molecular del polímero se regula de manera  
conocida, preferentemente se emplea para esto hidrógeno.

La polimerización se realiza en solución, en suspen-  
sión o en la fase gaseosa, continua o discontinuamente, a una  
285 temperatura de 20 hasta 200°C preferentemente de 50 hasta 150°C.  
La presión asciende a 0,5 hasta 50 bar. Es preferida la polime-  
rización en el margen de presión especialmente interesante des-  
de el punto de vista técnico de 2 hasta 25 bar.

En este caso se utiliza el compuesto de titanio en  
290 una concentración de 0,0001 hasta 0,1, preferentemente de 0,001  
hasta 0,05 milimoles por cada litro de agente dispersante, o por  
volumen de reactor. El compuesto orgánico metálico se emplea en  
una concentración de 0,1 hasta 5 milimoles, preferentemente de  
0,5 hasta 4 milimoles por cada litro de agente dispersante o por

295 cada litro de volumen de reactor. Pero en principio son también posibles concentraciones superiores.

La polimerización en suspensión o solución se realiza en un disolvente inerte usual para el procedimiento de baja presión de Ziegler, tal como han sido ya descritas anteriormente.

300 El catalizador conforme a la invención proporciona debido a su elevada actividad polimeros con un contenido de titanio y halógeno muy pequeño y por ello con valores extremadamente buenos en el ensayo de solidez al color y de corrosión. Frente a un catalizador, que contiene la misma com-  
305 ponente a, que no se ha hecho reaccionar sin embargo con el halogenuro de ácido, el catalizador conforme a la invención proporciona una cantidad aproximadamente 20 veces mayor de polímero. Con ello resultan posibles procedimientos de polimerización con rendimientos muy elevados por espacio y tiempo.

310 Con el catalizador de Mg-stilato- $TiCl_4$ , tratado posteriormente con  $BCl_3$ , pueden obtenerse por ello polímeros con un contenido de titanio de aproximadamente 0,2 partes por millón. Tales poliolefinas pueden emplearse en los márgenes de utilización en los que interesan contenidos de metal pesado  
315 extremadamente pequeños.

#### Ejemplos

En los ejemplos siguientes se emplea una fracción de aceite Diesel hidrogenado con un intervalo de ebullición de

320 130 hasta 170°C, para establecer contacto y para la polimerización.

El contenido de titanio de los catalizadores se determina por colorimetrías (Bibliografía, G.O. Müller, Praktikum der quantitativen chemischen Analyse, 4ª edición (1957), 325 página 243).

El índice de fusión se determina según DIN 53.735 (E).

Las polimerizaciones se realizan en un autoclave de laboratorio de 1,5 l en 0,75 l de la fracción de aceite Diesel indicada anteriormente a una temperatura de 85°C, con un tiempo de reacción de 2 horas y una presión máxima de polimerización de 24 bar. Los polímeros obtenidos se aíslan mediante filtración de la suspensión y a continuación se secan en el armario de secado en vacío a 80°C.

335 Los ejemplos 1 hasta 4 describen la preparación de la componente a, los ejemplos 5 hasta 18 describen la preparación de la componente A a partir de la componente a y los ejemplos 19 hasta 39 la polimerización con ayuda de la componente A preparada conforme a la invención

340 Ejemplo 1

11,4 g (0,1 moles) de  $Mg(OC_2H_5)_2$  se suspenden en 100 ml de aceite Diesel y se mezclan con 37,8 g (0,2 moles) de  $TiCl_4$ . La suspensión se agita durante 1 hora a 130°C. A continuación se separa el producto precipitado bajo  $N_2$  por filtra

345 ción y se lava a fondo con aceite Diesel.

La componente a 1 obtenida de esta manera contiene según análisis

66 g de Ti/kg de sustancia sólida

175 g de Mg/kg de sustancia sólida

350 576 g de Cl/kg de sustancia sólida

Ejemplo 2

11,4 g de Mg  $(OC_2H_5)_2$  se suspenden en 100 ml de aceite Diesel y se mezclan con 18,9 g (0,1 moles) de  $TiCl_4$ . La suspensión se agita durante 2 horas a 130°C. A continuación se separa por filtración el producto precipitado bajo  $N_2$  y se lava a fondo con aceite Diesel.

355

Esta componente a 2 contiene según análisis

93 g de Ti/kg de sustancia sólida

140 g de Mg/kg de sustancia sólida

360 511 g de Cl/kg de sustancia sólida

Ejemplo 3

21,4 g (0,15 moles) de isopropilato de magnesio se suspenden en 150 ml de aceite Diesel y se mezclan con 28,4 g (0,15 moles) de  $TiCl_4$ . La suspensión se agita durante 8 horas a 25°C. A continuación se separa por filtración el producto precipitado bajo  $N_2$  y se lava posteriormente a fondo con aceite Diesel.

365

La componente a 3 preparada de esta manera contiene según análisis:

370 126 g de Ti/kg de sustancia sólida  
77 g de Mg/kg de sustancia sólida  
350 g de Cl/kg de sustancia sólida

Ejemplo 4

375 186,6 g (1,66 moles) de  $Mg(OC_2H_5)_2$ , 176,6 g (0,834 moles) de  $Al(OiC_3H_7)_3$  y 474 g (1,66 moles) de  $Ti(OiC_3H_7)_4$  se suspenden en 1,4 l de aceite Diesel. Con agitación se añade gota a gota a 80°C en el espacio de 2 horas 633,2 g (3,32 moles) de  $TiCl_4$ . La suspensión se agita durante 8 horas a 80°C. El producto precipitado se separa por filtración y se lava a fondo con aceite Diesel, hasta que el producto filtrado es  
380 té exento de halógeno. A continuación la suspensión se repona con aceite Diesel hasta un volumen de 2,5 l.

La suspensión contiene 0,8 moles de titanio.

385 La suspensión sólida (componente a 4) contiene según análisis:

186 g de Ti/kg de sustancia sólida  
71 g de Mg/kg de sustancia sólida  
318 g de Cl/kg de sustancia sólida

Ejemplo 5

390 A 0,1 moles (referidos a Mg) de componente a 1 en 200 ml de aceite Diesel se añaden 0,05 moles de  $SiCl_4$  y la mezcla se agita durante 8 horas a 60°C. La sustancia sólida insoluble en el aceite Diesel se separa por filtración bajo  $N_2$  y se lava con aceite Diesel, hasta que el producto filtrado es-

395 tá exento de halógeno.

La componente de catalizador A 1 contiene según análisis:

3,2 g de Ti/kg de sustancia sólida  
204,2 g de Mg/kg de sustancia sólida  
400 608,7 g de Cl/kg de sustancia sólida

Ejemplo 6 - Ejemplo 15

La preparación de las ulteriores componentes de catalizador A se efectúa tal como está descrito en el ejemplo 5. Los compuestos de partida y condiciones de preparación esta resumidos en la tabla I.

405

Ejemplo 17

A 100 ml de la suspensión de la componente a 4 (80 milimoles de Ti) se añade gota a gota a 25°C con agitación una solución de 10 g de  $\text{BCl}_3$  (85,4 milimoles) en 100 ml de aceite Diesel en el espacio de 60 minutos. A continuación se agita durante 2 horas a 25°C y el producto precipitado se lava mediante filtración y lavado con aceite Diesel, hasta que el producto filtrado está exento de halógeno. Después de esto el volumen de la suspensión se ajusta con aceite Diesel a 200 ml.

415

La suspensión contiene 2 milimoles de compuesto de titanio (componente A: 13).

Ejemplo 18

A 200 ml de la suspensión anterior de componente a 4 se añaden gota a gota a 50°C con agitación 50 ml de  $\text{SiCl}_4$

420

(0,436 moles) en el espacio de 60 minutos. A continuación se agita durante 5 horas y el producto precipitado se separa por filtración y se lava con aceite Diesel, hasta que el producto filtrado está exento de halógeno. Después de esto el volumen de la suspensión se lleva a 250 ml mediante adición de aceite Diesel.

La suspensión contiene 27,5 milimoles de compuesto de titanio (componente A 14).

#### Ejemplo 19

430 En un autoclave de 1,5 l se disponen previamente 750 ml de aceite Diesel y se lava con  $H_2$ . A continuación se añaden 1 milimol de Al-triisobutilo y 0,001 mg de componente de catalizador A 1 que contiene átomo de Ti. Después de esto se aplican 4,5 bar de presión de  $H_2$ , y se añade etileno, si se necesita, de tal manera que se ajusta una presión de 21 bar. Después de una polimerización de 2 horas de duración a 85°C se interrumpe la reacción y se separa por filtración y se seca el polímero. Se obtienen 172 g de polietileno con un valor  $i_g$  de 0,7 g/10 minutos. Por cada milimol de compuesto de titanio se forman 172.000 g de polietileno o por cada gramo de titanio se forman 3595 000 g de polietileno. Por cada gramo de sustancia sólida se obtienen 11.500 g de polietileno.

#### Ejemplos 20 hasta 39 y ejemplos comparativos A - E

445 Las polimerizaciones adicionales se efectúan tal como está descrito en el ejemplo 19.

Las condiciones y resultados diferentes están recopilados en la tabla II.

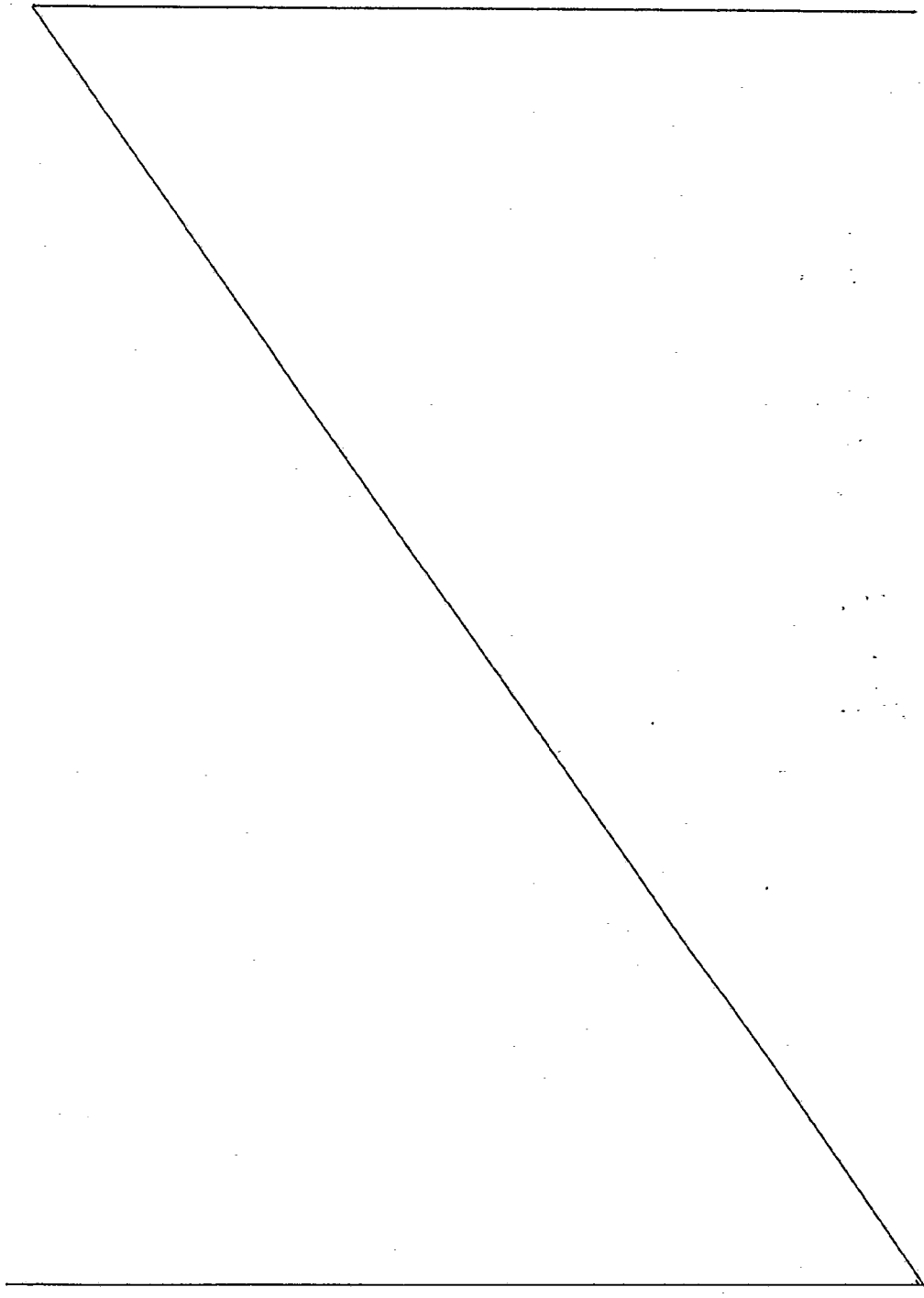


Table 1

Ejemplo	Componente A	Componente de partida	moles	Cloruro de ácido (milimoles)	Temperatura de reaccion °C	% en peso de titanio	% en peso de Mg	% en peso de Cl
450	A 2	1	0,1	SiCl <sub>4</sub>	60	0,36	20,0	58,9
7	A 3	1	0,1	BCl <sub>3</sub>	25	0,89	17,7	55,7
8	A 4	1	0,1	BCl <sub>3</sub>	25	2,3	17,8	54,8
9	A 5	1	0,1	AlCl <sub>3</sub>	85	1,4	19,5	64,1
10	A 6	2	0,1	BCl <sub>3</sub>	25	1,4	15,4	47,5
455	A 7	2	0,1	SiCl <sub>4</sub>	60	0,32	18,7	54,5
12	A 8	2	0,1	AlCl <sub>3</sub>	85	0,91	16,5	75,9
13	A 9	3	0,1	SiCl <sub>4</sub>	60			
14	A 10	1	0,1	ZrCl <sub>4</sub>	85	1,26	15,4	53,0
15	A 11	1	0,1	ZrCl <sub>4</sub>	85	0,88	10,6	49,8
460	A 12	1	0,1	ZrCl <sub>4</sub>	85	0,37	7,2	49,6

Tabla II

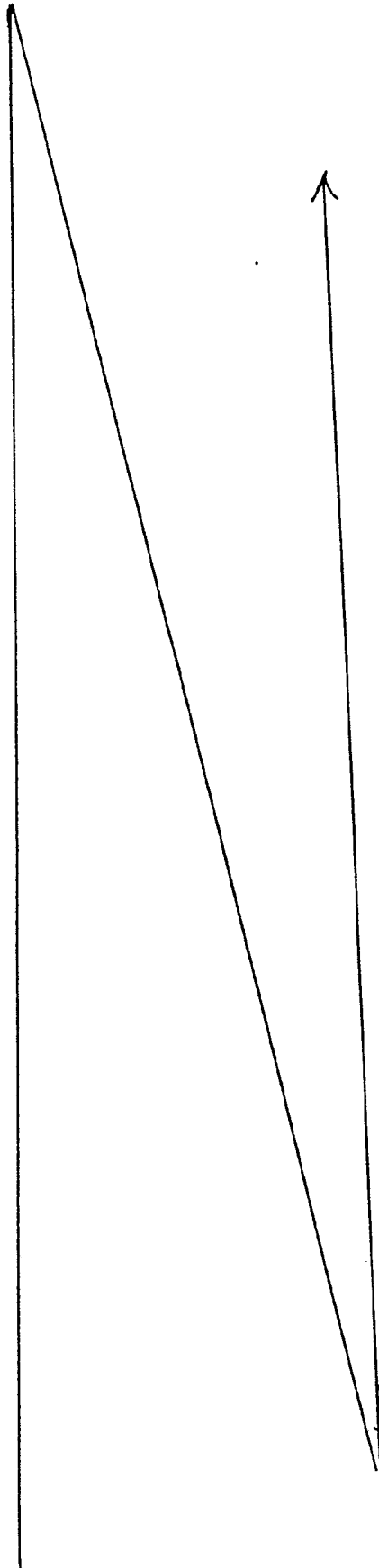
Ejemplo Nº	Componente de catalizador A (mg Atomo T.I.)	Alcoholo de aluminio	Hidrógeno (bar)	Presión de polimerización (bar)	Rendimiento (g)	Rendimiento de contacto (kg/gTi)	Índice de fusión 15(9/10)
465	A 2 (0,005)	ATIB	4,5	21	211	882	2,4
21	A 3 (0,001)	ATIB	4,5	21	261	5455	3,0
222	A 4 (0,005)	ATIB	4,5	21	195	815	1,1
23	A 5 (0,0025)	ATIB	4,5	21	218	1822	2,4
24	A 5 (0,0025)	ATE	4,5	21	185	1547	1,8
470	A 6 (0,01)	ATIB	4,5	21	304	635	3,0
26	A 6 (0,005)	ATE	4,5	21	158	660	4,2
27	A 7 (0,0025)	ATIB	4,5	21	166	1388	1,0
28	A 7 (0,004)	ATE	4,5	21	269	1406	1,7
29	A 8 (0,004)	ATIB	4,5	21	278	1453	3,6
475	A 8 (0,002)	ATE	4,5	21	195	2038	2,8
31	A 9 (0,005)	ATIB	4,5	21	156	650	1,5
480	A 10 (0,006)	ATIB	4,5	21	206	718	1,5
33	A 10 (0,015)	MPRA	4,5	21	210	293	0,6
34	A 11 (0,01)	ATIB	4,5	21	176	368	0,6
35	A 11 (0,02)	IPRA	8,0	21	230	240	0,2
36	A 12 (0,007)	ATE	8,0	21	220	657	0,1
37	A 12 (0,005)	IPRA	8,0	21	160	669	0,5
38	A 13 (0,0015)	ADIBH	6,0	16	176	2450	0,8
39	A 14 (0,011)	ADIBH	6,0	16	128	243	0,4

Tabla II

Ejemplo	Componente a (mg Atomo Ti)	Alcoholo de aluminio	Hidrógeno (bar)	Presión de polimerización (bar)	Rendimiento (g)	Rendimiento de contacto (kg/gTi)	Indice de fusión 15 (g/10)
485	0,02	a 1	4,5	21	205	285	6,3
	0,03	a 2	4,5	21	173	121	4,5
	0,02	a 3	4,5	21	236	247	0,7
490	0,02	a 3	4,5	21	240	251	2,0
	0,032	a 4	6,0	16	124	81	0,5

ATE = Trietilo de aluminio  
 ATIB = Triisobutilo de aluminio  
 IPRA = Aluminio isoprenilo  
 ADIBH = Hidruro de isobutilo de aluminio

495

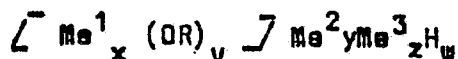


REIVINDICACIONES

\*\*\*\*\*

500 1). Procedimiento para la preparación de un catali-  
zador mixto, que consta de un compuesto que contiene un metal  
de transición (componente A) y un activador (componente B),  
mediante reacción de un compuesto de metal de transición con  
un alcoholato metálico y mezcla del producto de reacción con  
el activador, caracterizado por el hecho de que para la prepa-  
ración de la componente A se hace reaccionar, con agitación y  
a una temperatura de 0° a 200°C, la sustancia sólida, insolu-  
505 ble en hidrocarburos, procedente de la reacción entre el com-  
puesto de metal de transición y el alcoholato metálico, con  
un halogenuro de ácido, en una relación molar de 1 : 0,1 has-  
ta 1 : 20.

510 2). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación  
1, caracterizado por el hecho de que para la preparación de la  
componente A se hace reaccionar la sustancia sólida, insoluble  
en hidrocarburos, procedente de la reacción entre un compuesto  
de titanio cuatrivalente que contiene halógeno de la fórmula  
515  $TiX_n(OR^1)_{4-n}$ , en la que n es = 1 hasta 4 y X es = cloro o bro-  
mo y  $R^1$  significa un radical hidrocarburo con 1 hasta 12 átomos  
de carbono, y un alcoholato metálico de la fórmula



en la que  $Me^1$ ,  $Me^2$ ,  $Me^3$  significan en cada caso un metal del

520 grupo principal primero, segundo, tercero o cuarto o del grupo secundario primero, segundo, cuarto y quinto del sistema periódico de elementos, R significa un radical hidrocarburo con 1 hasta 20 átomos de carbono, x significa un número entero de 1 hasta 5, y significa un número entero de 0 hasta 2, z significa un número entero de 0 hasta 2, v significa un número entero de 2 hasta 8 y w significa o bien 0 o 1, con la reserva de que (Valencia  $Me^1$ ).x + (Valencia  $Me^2$ ).y + (Valencia  $Me^3$ ).z + w es = v,

525 con un halogenuro de ácido del grupo principal tercero y cuarto o del grupo secundario cuarto del sistema periódico de elementos.

530

3). "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR MIXTO".

Esta memoria consta de 24 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 17 de Noviembre de 1978

